Ueber

Condensationsproducte aromatischer Basen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Carl Schmidt

aus Bad-Homburg.

München

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0088

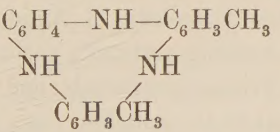
Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Adolf Baeyer für das Interesse zu danken, das er an meinen in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten nahm.

Desgleichen fühle ich mich gedrungen, Herrn Privatdocent Dr. Otto Fischer, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

In den verschiedenen Gruppen der Theerfarbstoffe nehmen die Triphenylmethan-Abkömmlinge eine hervorragende Stelle ein; sie gaben den ersten Anstoss zur künstlichen Darstellung der Anilinfarbstoffe.

Die erste wissenschaftliche Untersuchung dieser Körperklasse rührt von A. W. Hofmann[1]) aus dem Jahre 1859 her; er erkannte, dass der beim Erhitzen von Anilin mit Vierfach-Chlorkohlenstoff auf 170° C. neben Carbotriphenyltriamin erhaltene schön rothe Körper das Salz einer Base $C_{20}H_{19}N_3$, die er Rosanilin nannte, ist. Auf Grund dieser Resultate nahm A. Kekulé[2]) im Rosanilinmolekül eine Atomverkettung durch NH-gruppen in folgender Weise



an; er deutet jedoch die Möglichkeit an, dass die Verkettung der verschiedenen Benzolkerne auch durch die Methylgruppen der Toluidinreste bewerkstelligt gedacht werden könne. Caro und Graebe[3]) schlossen später aus der Analogie des Rosanilins zur Rosolsäure, dass beide Farbstoffe Derivate eines 20 C.

---

1) Journal f. pr. Chemie 77, 190 und 87, 226.
2) Lehrbuch III, 672.
3) Ann. d. Chemie u. Pharm 179, 184.

enthaltenden Kohlenwasserstoffs sein müssen und gaben in Folge dessen dem Rosanilin die Formel

$$(NH_2)\,C_6H_3 \begin{cases} CH_2 \cdot C_6H_4\ NH \\ CH_2 \cdot C_6H_4\ NH \end{cases}$$

Diese Auffassung erklärte aber nicht die Bildung einer Diazoverbindung durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Rosanilin und deren Umwandlung in Rosolsäure.

Die Aufklärung der Constitution des Rosanilins war das Resultat einer Arbeit von E. und O. Fischer[1]), denen es gelang aus Leukanilin durch Kochen seiner Diazoverbindung mit Alkohol den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ darzustellen. Das aus Paratoluidin und Anilin erhaltene Product lieferte bei gleicher Behandlung einen Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{16}$, der total verschieden von dem aus Leukanilin erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ war. Sie erkannten denselben als identisch mit dem längst bekannten Triphenylmethan, woraus sie dann für den zweiten Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ die durch das Experiment bestätigte Formel eines Tolyldiphenylmethans folgerten. Auf Grund weiterer Untersuchungen kamen sie zu dem Schlusse, dass das Hofmann'sche Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$ das höhere Homologe des Pararosanilins $C_{19}H_{17}N_3$ ist und dass in dem Rosanilinmolekül 3 Amidogruppen auf die drei Benzolreste gleichmässig vertheilt, enthalten sind, denn durch Nitriren[2]) des Triphenylcarbinols und Reduciren in saurer Lösung mit Zinkstaub erhielten sie rückwärts wieder das Pararosanilin und aus diesem durch weitere Reduction das Para-Leukanilin. Es war hiermit der unzweideutige Beweis geliefert, dass das Pararosanilin nichts anderes ist als Triamidotriphenylcarbinol, das bei Gegenwart von Säuren Wasser abspaltet, indem eine gegenseitige Bindung zwischen dem N einer NH_2-gruppe und dem C der Carbinolgruppe eintritt.

1) Berl. Ber. 9, 891.
2) B. B. 11, 1079.

Die Amidogruppen befinden sich nach neueren Untersuchungen von E. und O. Fischer[1]) in der Para-stellung zum Methankohlenstoff.

Nachdem nun die Constitution des Rosanilins in dieser Weise aufgeklärt ist, so schien es mir von Interesse etwas näher auf die Farbenveränderungen einzugehen, die beim Eintritt anderer Gruppen, sowohl in die substituirten wie nicht substituirten Benzolkerne, als auch in die Amidogruppen, auftreten, zumal da das Material zu einer derartigen Betrachtung durch die Arbeiten von O. Fischer in reichlicher Menge vorhanden war; überdies gelangt man leicht auf dem von O. Fischer[2]) gefundenen Wege zur Synthese derartiger Verbindungen. Er erhielt durch Einwirkung von Bittermandelöl auf Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink durch Wasserabspaltung ein Condensationsproduct, das Tetramethyldiamidotriphenylmethan, das sich bei der Oxydation mit gelinde wirkenden Oxydationsmitteln in das entsprechende Carbinol überführen lässt. Die Erwartung, dass durch Ersetzen von Bittermandelöl durch andere aromatische Aldehyde, analoge Condensationsproducte entstehen würden, wurde durch den Versuch vollständig bestätigt.[3])

Ersetzt man nun zunächst ein Wasserstoffatom eines Benzolrestes im Triphenylmethan durch die Amidogruppe, so erhält man das Monoamidotriphenylmethan[4]), das bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in saurer Lösung oder mit Chloranil in alkoholischer Lösung keinen Farbstoff gibt, ebensowenig wie das durch Ersetzen seiner beiden H-Atome in

---

1) Berl. Ber. 13, 2204.

2) Berl. Ber. 10, 1624.

3) O. Fischer Ann. Ch. u. Ph. 206, 83 vergl. B. B. 9, 1753; 10, 952, 1023; 11, 950; 12, 1684, 1693; 13, 665, 674; 14, 527, 2520; 15, 676 und Renouf B. B. 16, 1301.

4) O. Fischer u. L. Roser B. B. 13, 674.

der Amidogruppe durch Methylgruppen erhaltene Dimethylamidotriphenylmethan.

Substituiren wir aber an 2 verschiedenen Benzolresten des Triphenylmethans je ein H-Atom durch die Gruppe NH_2, so bemerken wir bei der Oxydation das Auftreten intensiver Farbenerscheinungen[1]) z. B. bei der Oxydation des Diamidotriphenylmethans einen violetten Farbstoff; durch Austausch der beiden H in den zwei Amidogruppen gegen Methyl geht die Farbe bei der Oxydation in Grün über, das beim Eintritt von Aethyl anstatt Methyl eine gelbere Nuance annimmt.[2])

Durch Einführung von je einer Amidogruppe an die Stelle je eines Wasserstoffatoms in den 3 Phenylgruppen des Triphenylmethans, kommen wir zu ähnlichen Farbenveränderungen, wie bei Einführung von 2 NH_2-gruppen.

Das bei der Oxydation entstehende Pararosanilin ist roth; durch Eintritt von Methylgruppen an die Stelle von Wasserstoff in den Amidogruppen geht die Farbe durch Rothviolett ins Blaue; analoge Farbenveränderungen finden sich bei der Substitution von Wasserstoff in den Amidogruppen durch Aethyl- resp. Phenylgruppen. Anschaulicher lassen sich diese Farbenveränderungen in beifolgender kleiner Tabelle erkennen.

Durch Ersetzung von H in den verschiedenen Benzolresten des Triphenylmethans durch NH_2-gruppen bekommen wir:

1) O. Fischer Ann. 206, 151.
2) Berl. Ber. XIV, 2521.

I.	II.	III.
$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_4NH_2\end{cases}$	$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{cases}$	$CH\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{cases}$
gibt bei der Oxydation: **keinen** Farbstoff	**violetten** Farbstoff (O. Fischer Ann. 206, 150)	**rothen** Farbstoff

Durch Ersetzung der 2 H-Atome einer NH_2-gruppe durch Methyl erhalten wir:

$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$	bis jetzt nicht bekannt	bis jetzt nicht bekannt
gibt bei der Oxydation: **keinen** Farbstoff		

Durch Ersetzung von je 2 H-Atomen in 2 NH_2-gruppen durch Methyl erhalten wir:

—	$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$	$CH\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$
	gibt bei der Oxydation einen **grünen** Farbstoff	gibt bei der Oxydation einen **rothvioletten** Farbstoff

Durch Ersetzung von je 2 H-Atomen in 3 NH_2-gruppen durch Methyl erhalten wir:

—	—	$CH\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$
		gibt oxydirt **blauen** Farbstoff

Aethyl- und Phenylgruppen bewirken eine analoge Farbenveränderung wie Methylgruppen, nur mit dem Unterschiede, dass die Nuance bei Tetraaethyldiamidotriphenylcarbinol etwas mehr ins Gelbe geht, während bei dem Triamidotriphenylcarbinol der Farbton mehr blau wird; das Triphenylrosanilin ist bekanntlich blau.

Diese Farbenänderungen treten ein, wenn die substituirte Amidogruppe die Parastellung zum Carbinolkohlenstoff einnahm; anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn dies nicht der Fall ist. Es soll jedoch zuerst die Wirkung der eintretenden NO_2-gruppe in verschiedene Stellungen zum Methankohlenstoff besprochen werden, da sich diese Verbindungen leicht herleiten durch Condensation der entsprechenden nitrirten Benzaldehyde mit Anilin und Dimethylanilin. Aus diesen Nitroderivaten lassen sich dann leicht durch Reduction die entsprechenden Amidoderivate erhalten.

Ein Amidotriphenylmethan in dem eine NO_2-gruppe an einem anderen Benzolkern eingetreten ist existirt bis jetzt nicht. Wir gehen also gleich über zu den aus Diamidotriphenylmethan sich ableitenden Verbindungen und erhalten durch Substitution einer NO_2-gruppe an Stelle von 1 H in der nicht substituirten Phenylgruppe die 3 Verbindungen:

$CH\begin{cases}{}^{1})C_6H_4{}^{2})NO_2\\ {}^{1})C_6H_4{}^{4})NH_2\\ {}^{1})C_6H_4{}^{4})NH_2\end{cases}$	$CH\begin{cases}{}^{1})C_6H_4{}^{3})NO_2\\ {}^{1})C_6H_4{}^{4})NH_2\\ {}^{1})C_6H_4{}^{4})NH_2\end{cases}$	$CH\begin{cases}{}^{1})C_6H_4{}^{4})NO_2\\ {}^{1})C_6H_4{}^{4})NH_2\\ {}^{1})C_6H_4{}^{4})NH_2\end{cases}$
die eintretende NO_2-Gruppe in der Orthostellung zum Methankohlenstoff liefert bei der Oxydation: **blaues Violett**	Metastellung **grünen** Farbstoff	Parastellung geht beim Erhitzen mit $FeCl_2$ in P. Rosanilin über

Deutlicher findet sich der Uebergang in den tetramethylirten Producten:

$CH\begin{cases}{}^{1})C_6H_4{}^{2})NO_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$	$CH\begin{cases}{}^{1})C_6H_4{}^{3})NO_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$	$CH\begin{cases}{}^{1})C_6H_4{}^{4})NO_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$
geben bei der Oxydation;		
blaugrünen Farbstoff	**grünen** Farbstoff	**gelbgrünen** Farbstoff

Aus dem Verhalten der tetramethylirten Mononitrodiamidotriphenylmethanabkömmlinge geht hervor, dass die Einführung der NO_2-gruppe keine besonderen Aenderungen in der Farbe hervorbringt; tritt die NO_2-gruppe in die Orthostellung zur Carbinolgruppe, so erhält der Farbstoff einen Stich ins Blaue; befindet sich die Nitrogruppe in der Metastellung, so bleibt der Farbton unverändert, in der Parastellung bewirkt sie eine gelbere Nuance. Bei der Reduktion werden aus diesen Nitrokörpern Amidoderivate erhalten, die sehr charakteristische Farbenreaktionen geben:

$CH\begin{cases}^{1})C_6H_4{}^{2})NH_2\\ ^{1})C_6H_4{}^{4})NH_2\\ ^{1})C_6H_4{}^{4})NH_2\end{cases}$	$CH\begin{cases}^{1})C_6H_4{}^{3})NH_2\\ ^{1})C_6H_4{}^{4})NH_2\\ ^{1})C_6H_4{}^{4})NH_2\end{cases}$	$CH\begin{cases}^{1})C_6H_4{}^{4})NH_2\\ ^{1})C_6H_4{}^{4})NH_2\\ ^{1})C_6H_4{}^{4})NH_2\end{cases}$
geben oxydirt:		
mit Chloranil nur sehr **schwache geblich-braune** Farbenreaction; durch Erhitzen mit As_2O_5 auf 150° wird ein **brauner** Farbstoff gebildet (Renouf B. B. XVI 1305)	einen **reinvioletten** Farbstoff (O. Fischer u. Ziegler B. B. XIII 671)	einen **rothen** Farbstoff, identisch mit Pararosanilin (O. Fischer u. Ph. Greiff B. B. XIII, 669)

Durch Oxydation der entsprechenden tetramethylirten Amidoderivate erhält man:

mit Chloranil intensiv **blauen** Farbstoff; mit As_2O_5 bei 150—170° scheint Condensation zwischen dem N der Orthoamidogruppe und dem C der CH-Gruppe einzutreten und man erhält ein tetramethylirtes Chrysanilin; vgl. Otto Fischer u. G. Körner B. B. XVII, 204	**grünen** Farbstoff (O. Fischer u. J. Ziegler B. B. 13, 671)	**violettrothen** Farbstoff (O. Fischer B. B. 14, 2527)

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass eine eintretende Amidogruppe in der Meta- und Para-Stellung zur Carbinolgruppe keine Aenderung, in der Orthostellung dagegen grosse Farbenveränderungen bewirkt: im letzteren Falle tritt bei der Oxydation mit As_2O_5 leicht eine Bindung zwischen dem Methankohlenstoff und dem Stickstoff der Orthoamidogruppe ein, indem ein Tetramethyldiamidophenylacridin entsteht. In der Metastellung bewirkt die eintretende NH_2-gruppe auch beim tetramethylirten Diamidotriphenylmethan keine Aenderung ebensowenig wie die in der Parastellung befindliche NH_2-gruppe; die Derivate des letzteren Substitionsfalles sind identisch mit den entsprechenden Pararosanilinen.[1])

Betrachten wir nun weiter die Farbenveränderung beim Eintritt einer OH-Gruppe in die dritte noch nicht substituirte Phenylgruppe des Triphenylmethans. Tritt die OH-Gruppe in die Orthostellung zum Methankohlenstoff so bleibt die Farbe ziemlich unverändert; die mit Salicylaldehydgrün[2]) gefärbten Muster besitzen einen etwas gelberen Ton als die mit Malachitgrün gefärbten. Die Einführung einer OH-Gruppe in die Metastellung ist bis jetzt nicht ausgeführt. In der Parastellung bewirkt die OH-Gruppe ein eigenthümliches Verhalten.[3]) Man erhält mit Chloranil eine schön violettrothe Lösung, die auf Zusatz von Essigsäure intensiv grün wird; die grüne Lösung zeigt starken Dichroismus, im durchfallenden Lichte rothviolett, im auffallenden grün. Dass die Hydroxylgruppe einen Einfluss ausübt folgt nach O. Fischer[4]) daraus, dass die durch Oxydation der Acetylverbindung der Leukobase erhaltene Lösung rein grün ist und keinen Dichroismus zeigt.

Die Einführung von OCH_3 in die Meta- und von OH

1) vergl. O. Fischer u. Ph. Greiff B. B. XIII, 670.
2) O. Fischer B. B. XIV, 2522.
3) O. Fischer B. B, XIV, 2522.
4) B. B. XIV, 2524.

in die Parastellung in denselben Benzolkern bewirkt einen ähnlichen Dichroismus, jedenfalls durch die in der Parastellung befindliche OH-Gruppe; die zugleich eintretende Methoxylgruppe bewirkt eine Aenderung von Grün in Violett.

Durch Einführung einer Methylgruppe in den nicht substituirten Benzolkern in die Metastellung zum Methankohlenstoff wird ebenso wenig eine Aenderung der Farbe wie durch die Propylgruppe[1]) in der Parastellung bewirkt.

Die Einführung von 3 Cl in den Benzolkern bewirkt insoferne eine Aenderung als der Farbton dadurch blauer wird.

Sehr interessant ist weiter das Verhalten der im Kern methylirten Dimethylaniline bei der Condensation mit Benzaldehyd.[2]) Nach den Untersuchungen von O. Fischer und C. Riedel reagirt das Dimethylparatoluidin gar nicht, was in der bereits besetzten Parastellung seinen Grund zu haben scheint. Dimethylorthotoluidin reagirt sehr träge; das Condensationsproduct gibt bei der Oxydation keinen Farbstoff. Auffallend ist, dass das Dimethylmetatoluidin sehr leicht reagirt und ein dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan völlig analog zusammengesetztes Condensationsproduct liefert, das aber bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chloranil keine Spur von Farbstoff lieferte. Es scheint hiernach, dass die Dimethyltoluidine nicht mehr fähig sind, Farbstoffe bei der Oxydation der Condensationsproducte mit Benzaldehyd zu bilden.

Bei der Einführung von Methyl in den Kern der mit Amidogruppen bereits verbundenen C_6H_4-gruppen, bemerkt man eine etwas nach Blau gehende Nuance, die aber bei weitem nicht so stark ist, als wenn die Methylgruppen in die Amidogruppen treten.

---

1) B. B. XII, 1689.

2) Vergl. O. Fischer B. B. XIII, 807.

So erhielt O. Fischer[1]) aus Orthotoluidin und Paranitrobenzaldehyd leicht ein Condensationsproduct, das bei der Reduction mit Zn und HCl ein von ihm mit dem Namen „Diortholeukanilin“ belegtes homologes Leukanilin gab, das bei der Oxydation einen mehr blauen Ton als Pararosanilin hatte. Die Farbnuance wird durch gleichzeitige Einführung einer Methoxylgruppe und Amidogruppe in denselben Benzolkern ebenfalls geändert. Bei der Condensation von Orthoanisidin mit Paranitrobenzaldehyd erhielt O. Fischer[2]) eine Nitroleukobase, die bei der Oxydation mit Chloranil einen gelbgrünen Farbstoff ergab; bei vorsichtiger Reduction wurde die in der Parastellung befindliche Nitrogruppe reducirt und er erhielt ein prachtvolles Rothviolett, indem sich ein Salz des „Rosanisidins“ bildete. Bei weiterer Reduction erhielt er Leukanisidin.

Wir sehen also auch hier, dass durch Einführung von Methoxyl in die Benzolreste des Rosanilins analog dem Condensationsproducte des Vanillins mit Dimethylanilin und dem von A. W. Hofmann[3]) aus Eupittonsäure erhaltenen sechsfach methoxylirten Rosanilin (das schon reinblau ist) die Farbnuance nach Blau gezogen wird.

Aus dieser Zusammenstellung ersehen wir also:

1. dass die freien activen Amidogruppen Farbenveränderung bewirken.

Wir aber die NH_2-Gruppe durch Acetylirung etc. ihrer Reactionsfähigkeit beraubt, so zeigt sich die Farbe als ob die NH_2-gruppe überhaupt nicht vorhanden sei.

Z. B. das Acetylderivat des Orthoamidotetramethyldiamidotriphenylmethans gibt bei der Oxydation grün von beinahe derselben Nuance wie Malachitgrün.

---

1) Berl. Ber. XV, 679.
2) Berl. Ber. XV, 680,
3) Berl. Ber. XI, 1450.

Das Methylgrün in dem die NH_2-Gruppe stabil gemacht ist durch Anlagerung von CH_3Cl zeigt ebenfalls dieselbe Nuance wie das Malachitgrün.

Das Jodgrün zeigt dem Methylgrün analoges Verhalten.

2. dass durch Eintritt von Methyl-Aethyl- und Phenyl in die freien NH_2-gruppen die Farbe sich ändert von violett in grün oder von roth durch rothviolett ins Blauviolette.

Dasselbe tritt ein, wenn Methyl eingeführt wird in die mit einer freien NH_2-gruppe verbundene Phenylengruppe, nur ist die Farbenänderung hier schwächer.

3. dass durch Einführung von Methoxyl in die Benzolkerne des Rosanilins die Nuance ebenfalls mehr nach blau geht.

4. dass durch Einführung von OH-Gruppen in die Orthostellung zur CH-Gruppe wenig Veränderung entsteht, in die Parastellung zur CH-gruppe Farbstoffe entstehen, die auf der Faser ebenfalls wenig Veränderung, in Lösung aber starken Dichroismus zeigen.

5. dass durch Substitution eines H der Phenylgruppe durch NO_2 keine wesentliche Farbänderung entsteht.

6. dass durch Substitution einer Methyl- oder Propylgruppe an Stelle von H in der Phenylgruppe keine Aenderung in der Farbe auftritt.

7. dass durch Einführung von Methyl in den Benzolkern des Dimethylanilins die Fähigkeit aufhört, mit Benzaldehyd Farbstoffe zu bilden.

Die vorliegende Arbeit wurde zur weiteren Aufklärung dieser Farbenänderungen und auf Grund der interessanten Bildung von Chrysanilinderivaten aus Orthoamidodi-p-amidotriphenylmethan und seinen Homologen unternommen.

Experimenteller Theil.

Condensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin.

Der zu diesen Versuchen benöthigte Orthonitrobenzaldehyd wurde nach der von Einhorn[1]) angegebenen Methode dargestellt. Der aus Benzol krystallisirte Aldehyd wurde mit der dreifachen Menge Dimethylanilin 3—4 Stunden auf 95°—100° unter Zusatz von Chlorzink erwärmt.[2]) Es ist nöthig das Chlorzink stets in kleinen Portionen zuzusetzen; man nimmt zweckmässig ebensoviel Chlorzink wie Dimethylanilin. Die Masse muss stets gut durcheinandergerührt werden und es ist Sorge zu tragen, dass die Temperatur nicht über 100° steigt.

Man operirt desshalb am besten im Wasserbade; bei einem Versuch, die Condensation im Oelbade bei 105° auszuführen, wurden aus 10 g Aldehyd nur Spuren des Condensationsproductes erhalten, während bei den Versuchen im Wasserbade stets 75—85% der Theorie an reinem Orthonitrotetramethyldiamidotriphenylmethan gewonnen wurden; es war bei der höheren Temperatur eine dunkelbraune harz-

1) Berl. Ber. XVII p. 119.
2) Vergl. O. Fischer, Berl. Ber. XV, 682.

artige Masse entstanden, die mit verdünnter Salzsäure eine violette Lösung gab. Nach dieser Thatsache zu schliessen, treten bei 105° andere Processe auf, vielleicht eine Oxydation des Dimethylanilins. Bei richtig geleiteter Operation erhält man eine gelbbraune Schmelze, die zur Entfernung des Chlorzinks mit Wasser ausgekocht wird; das überschüssige Dimethylanilin wird dann mit Wasserdampf abdestillirt. Man erhält das Reactionsproduct in kleinen kugelförmigen Aggregaten, die zur Entfernung von etwas Harz einige Male mit verdünntem Alkohol ausgekocht werden. Das in verdünntem Alkohol schwer lösliche Condensationsproduct bleibt in Form eines hellgelben, krystallinischen Pulvers zurück, und kann aus heissem absoluten Alkohol in kleinen goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkte 156½° erhalten werden.

Oxydation des Orthonitrotetramethyldi*p*amidotriphenylmethans.

Das reine krystallisirte Condensationsprodukt wurde in Wasser suspendirt und dann die zur Salzbildung und zur Zersetzung des Bleisuperoxyds nöthige Menge an 50%iger Schwefelsäure (3 Mol.) zugesetzt. In die klare, kalte Lösung trägt man langsam das feingepulverte Bleisuperoxyd unter starkem Umschütteln ein. Man nimmt zweckmässig etwas mehr als die berechnete Menge Bleisuperoxyd, da dasselbe stets, auch bei langer Einwirkung und selbst beim mehrstündigen Kochen der Lösung nicht vollständig zu Sulfat reducirt wird. Nachdem das Oxydationsmittel eingetragen ist, erwärmt man zweckmässig noch längere Zeit auf dem Wasserbade; man filtrirt dann vom gebildeten Bleisulfat ab und versetzt das kalte Filtrat mit Kochsalz; der Farbstoff scheidet sich aus und wird abfiltrirt, und mit etwas kaltem Wasser gewaschen. Man löst dann denselben in heissem Wasser auf, zersetzt das Filtrat in einem Scheidetrichter mit Natronlauge und schüttelt die erkaltete Flüssigkeit in der die Farbbase suspendirt ist, mit Aether oder Benzol aus. Die ätherische Lösung wird mit festem Aetzkali getrocknet und der Aether dann theilweise abdestillirt. Aus der langsam sich abkühlenden Flüssigkeit scheidet sich die Farbbase in kleinen rothgelben, stark glänzenden Krystallen aus, die beim nochmaligen Umkrystallisiren aus absolutem Aether den constanten Schmelzpunkt 163° zeigen. Auch aus der Benzollösung lassen sich nach Ausfällung von etwas Harz mit Ligroin und Filtriren, auf weiteren Zusatz von Ligroin eben-

solche schöne Krystalle erhalten. Die zur Verbrennung dienende Substanz war zweimal aus absolutem Aether umkrystallisirt und fein gepulvert bei 105—110° getrocknet.

0.1770 g Substanz gaben { 0.4601 g CO_2 / 0.1042 g H_2O } entsprechend: 0.1254818 g C / 0.0115777 g H

die Formel

$$C(OH)\begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases} = \begin{array}{r} C_{23} = 276 \\ H_{25} = 25 \\ N_3 = 42 \\ O_3 = 48 \\ \hline 391 \end{array}$$ verlangt **C = 70.6 / H = 6.4.**

Berechnet: **70.8% C / 6.5% H**

Die Farbbase ist leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Aether und Alkohol, schwerlöslich in Ligroin. Sie schmilzt bei 163°. Die wässrigen Lösungen ihrer Salze mit organischen Säuren zeigen ein intensives Grün mit stark bläulicher Nuance; sie sind in Wasser leicht löslich.

Es wurde versucht durch Reduction aus dieser Farbbase mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung in der Kälte, analog dem von E. und O. Fischer beim Trinitrotriphenylcarbinol[1]) angewendeten Verfahren, zu einem Orthoamidotetramethyldi*p*amidotriphenylcarbinol zu gelangen. Dieser Versuch ergab, dass die Reduction nicht allein auf die Nitrogruppe beschränkt bleibt, sondern sich auch auf das Carbinol ausdehnt, weshalb ein anderer Weg eingeschlagen wurde, um zu diesem Körper zu kommen.

1) Ann. Chem. und Pharm. 194. 256.

Reduction des Orthonitrotetramethyldiamidotriphenylmethans.

Bei der Reduction des Orthonitrotetramethyldiamidotriphenylmethans tritt eine schon von O. Fischer[1]) beobachtete intensiv rothe Farbenerscheinung beim Zusatz der ersten Portionen Zinkstaub ein. Später wird die Lösung gelb, zuletzt farblos. Man reducirt so lange, bis Ammoniak aus der Lösung einen rein weissen, nicht mehr gelblichen Niederschlag fällt. Man filtrirt dann vom überschüssigen Zinkstaub ab und giesst das abgekühlte Filtrat unter Umrühren in kaltes concentrirtes Ammoniak ein. Man erhält so die Amidoleukobase als einen weissen Niederschlag der abfiltrirt, ausgewaschen und im Vacuum über Kali getrocknet wird.

Zweckmässiger verfährt man folgendermassen: Man fällt die Leukobase in einem Scheidetrichter mit Ammoniak oder Natronlauge und schüttelt dann sofort mit Benzol aus. Die Benzollösung wird mit festem Kali getrocknet, filtrirt, und das Benzol theilweise abdestillirt. Aus der heissen concentrirten Lösung fällt man nun mit etwas Ligroin geringe Mengen von Harz und versetzt dann die filtrirte Lösung mit etwas mehr Ligroin und lässt ruhig stehen; es scheiden sich dann beim Erkalten und Verdunsten der Lösung prächtig glänzende weisse Krystalle der Benzolverbindung ab, die bei 134—135° schmelzen. Durch Auflösen dieser Krystalle in etwas warmer Schwefelsäure entweicht das Benzol und man kann nun mit Aether, die mit Natronlauge gefällte Leukobase, ausschütteln. Beim Verdunsten des Aethers erhält man meistens schwach röthlich gefärbte Kryställchen.

1) Berl. Ber. XV 682.

Die Orthoamidoleukobase liefert bei mehrstündigem Behandeln mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei 100° ein Jodmethylat, das nicht krystallisirte. Durch längeres Erhitzen auf 170° entweicht alles Jodmethyl und es hinterbleibt eine braune Masse, die wahrscheinlich das Hexamethylderivat ist; dasselbe zeigt das merkwürdige Verhalten, dass bei der Oxydation kein Farbstoff mehr entsteht. Das analog dargestellte meta-Amidohexamethylderivat liefert bei der Oxydation nach O. Fischer und J. Ziegler Berl. Ber. 13, 673 einen schönen dunkelgrünen Farbstoff.

Das Orthoamidotetramethyldiamidotriphenylmethan gibt mit Benzaldehyd im Wasserbade einige Zeit erwärmt, eine dem Laurent-Gerhardt'schen Körper analoge Benzaldehydverbindung, die aus Alkohol und Aether in kleinen, farblosen bei 135° schmelzenden Krystallen erhalten wird; beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie in ihre Componenten gespalten.

Die o-Amidoleukobase zeigt ein sehr charakteristisches Verhalten bei der Oxydation.

Oxydation des Orthoamidotetramethyldiamidotriphenylmethans.

Versucht man eine Oxydation der CH-gruppe zum Carbinol durch Anwendung von Bleisuperoxyd oder Braunstein und Schwefelsäure, so erhält man keinen Farbstoff; vorübergehend tritt eine schwachblaue Färbung auf. Erwärmt man dagegen die alkoholische Lösung der Base unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure mit Chloranil, so tritt eine intensiv tiefblaue Farbenerscheinung auf. Es scheint hiernach, dass die ersteren Oxydationsmittel zu energisch wirken; die Ursache der intensiv blauen Farbe bei der Oxydation mit Chloranil ist bis jetzt nicht aufgeklärt.

Oxydirt man die o-Amidoleukobase durch Schmelzen mit syrupförmiger Arsensäure bei 160° -170°, so erhält man beim Ausziehen mit H_2O rothe Lösungen. Man zersetzt dieselben mit Natronlauge und schüttelt die ausgeschiedene Base mit Aether aus; die ätherische Lösung wird mit Kali getrocknet, sie zeigt grüne Fluorescenz. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine gelbe Masse, die mit Säuren rothe Salzlösungen gibt. Es scheint, dass hier analog der von O. Fischer und G. Körner[1]) entdeckten Synthese des Chrysanilins aus Orthoamidodi*p*amidotriphenylmethan ein tetramethylirtes Chrysanilin entsteht.

1) Berl. Ber. XVII, 208.

Acetylderivat des Orthoamidotetramethyldi*p*amidotriphenylmethans.

Die getrocknete Leukobase wurde mit überschüssigen Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, oder am Rückflusskühler schwach gekocht. Das Reaktionsproduct wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge gefällt; man erhält so grauweisse Flocken, die über Kali im Vacuum getrocknet werden, und aus Benzol unter Zusatz von etwas Ligroin umkrystallisirt werden können. Man erhält nach mehrmaligem Umkrystallisiren, oder wenn man die Benzollösung, die sehr starke Fluorescenz zeigt, öfters mit etwas guter Thierkohle behandelt, beim langsamen Verdunsten prächtige, fast weisse Krystalle, die bei 186° zu einer schwachgelblich gefärbten Flüssigkeit schmelzen. Das Acetylorthoamidotetramethyldi*p*amidotriphenylmethan ist leicht löslich in Aether, Benzol, schwieriger in Alkohol, schwerlöslich in Ligroin. Aus Alkohol wurden stets beim Umkrystallisiren dunkelgefärbte Krystalle erhalten, da zur Auflösung Kochen nothwendig ist, das Acetylderivat aber dabei oxydirt wird.

Die reinen Präparate zeigen beim Lösen in Benzol keine Fluorescenz mehr. Man kann auch hier das umständliche Trocknen des gefällten Acetylderivates vermeiden, indem man auf die beim Orthoamidotetramethyldiamidotriphenylmethan angegebene Weise verfährt.

Zur Analyse wurde das Acetylderivat nochmals aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt, und die erhaltenen weissen, diamantglänzenden, bei 186° schmelzen-

den Krystalle nach dem Pulverisiren längere Zeit bei 110 bis 120° getrocknet.

0.1570 g Substanz ergaben { 0.4450 g CO_2 / 0.1064 g H_2O } entsprechend: 0.12136364 g C / 0.0118222 g H

die Formel

$$CH\begin{cases} C_6H_4NHC_2H_3O \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases} = \begin{array}{rl} C_{25} & = 300 \\ H_{29} & = 29 \\ N_3 & = 42 \\ O & = 16 \\ & \overline{387} \end{array}$$ verlangt **C = 77.5%** **H = 7.5%**

Gefunden: **C = 77.3%** **H = 7.5%**

Oxydation des Acetylorthoamidotetramethyldiamidotriphenylmethans.

Die reine, aus Benzol krystallisirte Acetverbindung wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und mit einem kleinen Ueberschuss an Bleisuperoxyd langsam unter Umschütteln oxydirt. Da das gebildete Bleisulfat noch stark braun gefärbt war, so wurde auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt, dann filtrirt und das Filtrat mit Natronlauge gefüllt. Die als grauweisser Niederschlag abgeschiedene Farbbase wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der Aether theilweise abdestillirt. Aus der concentrirten Aetherlösung schieden sich beim Verdunsten prächtige Krystalle aus, die beim nochmaligen Umkrystallisiren aus absolutem Aether beinahe farblos wurden. Sie zeigen den Schmelzpunkt 190 bis 191° C, und lösen sich leicht in Benzol, Aether, Alkohol, schwierig in Ligroin. Die Farbe der mit organischen Säuren erzeugten Salzlösungen ist intensiv blaugrün. Die Analysen wurden mit verschiedenen Präparaten ausgeführt.

Analyse I. Das zweimal aus wasser- und alkoholfreiem Aether umkrystallisirte Präparat wurde gepulvert 1/4 Stunde lang bei 105—110° getrocknet. Sie ergab:

Angewandt 0.1764 g Gefunden $\begin{cases} H_2O = 0.1162\text{ g} \\ CO_2 = 0.4945\text{ g} \end{cases}$

entsprechend $\begin{cases} 0.0129111\text{ g H} \\ 0.13486364\text{ g C} \end{cases}$

In Procenten: **76.45% C**
7.32% H.

Analyse II. Das zur Analyse I verwendete Präparat wurde aus verdünntem heissen Alkohol krystallisirt und gepulvert, bei 110° getrocknet:

Angewandt 0.1727 g Gefunden $\begin{cases} H_2O = 0.1119 \\ CO_2 = 0.4824 \end{cases}$

entsprechend $\begin{matrix} 0.012433 \text{ g H} \\ 0.13156364 \text{ g C} \end{matrix}$

In Procenten: $\begin{matrix} \mathbf{76.18\%\ C} \\ \mathbf{7.20\%\ H.} \end{matrix}$

Analyse III. Ein neu dargestelltes Präparat wurde 2 mal aus wasserfreiem Aether krystallisirt. Schmelzpunkt 190°. Die Stickstoffabspaltung aus der Verbindung erfolgte bei dieser Analyse etwas stürmisch, woraus jedenfalls der Verlust an H zu erklären ist:

Angewandt 0.1928 g Gefunden $\begin{cases} 0.1214 \text{ g } H_2O \\ 0.5410 \text{ g } CO_2 \end{cases}$

entsprechend $\begin{matrix} 0.0134888 \text{ g H} \\ 0.1475454 \text{ g C} \end{matrix}$

In Procenten: $\begin{matrix} \mathbf{76.5\%\ C} \\ \mathbf{7.0\%\ H.} \end{matrix}$

Die Acetylfarbbase	**Das Orthoamidotetramethyldiamidotriphenylcarbinol**
$C(OH)\begin{cases} C_6H_4NH.C_2H_3O \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases}$	$C(OH)\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases}$
$= C_{25}H_{29}N_3O_2$	$= C_{23}H_{27}N_3O$
verlangt:	verlangt:
C = 74.44	**C = 76.45%**
H = 7.19.	**H = 7.47%.**

Es ist also bei der Oxydation, jedenfalls in Folge des anhaltenden Erwärmens auf dem Wasserbade (um eine vollständige Oxydation zu erreichen) die Acetylgruppe eliminirt worden. Es stand leider kein Material mehr zur Verfügung, um die bei der Oxydation dann freiwerdende Essigsäure direkt nachweisen zu können.

Ein Versuch aus der erhaltenen Farbbase durch Kochen mit concentrirter Salzsäure noch etwa vorhandenes Acetyl abzuspalten, ergab beim Abdampfen der freien Säure und Versetzen des Rückstandes mit Wasser keine Farbenänderung; es bleibt die blaugrüne Nuance unverändert.

Condensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Diäthylanilin.

Die Condensation wurde analog der mit Dimethylanilin ausgeführt. Die Mischung riecht fortwährend sehr stark nach Orthonitrobenzaldehyd; nachdem dieser Geruch nur noch schwach war, wurde mit Wasser ausgekocht; das überschüssige Diäthylanilin mit Wasserdampf abdestillirt; es hinterbleibt eine braune, schmierige Masse, die mit absolutem Alkohol ausgekocht und filtrirt wurde. Aus dem Filtrate krystallisirten nach langem Stehen kleine, goldgelbe, concentrisch gruppirte Nädelchen, die bei 130° schmelzen. Bei der Oxydation lieferte das Condensationsproduct ein etwas blaueres Grün als das mit Dimethylanilin erhaltene. Die Condensation verläuft sehr schlecht.

Zweimal wurden aus 3 g ganz reinem Orthonitrobenzaldehyd nur Spuren des Condensationsproductes erhalten, die zur Analyse nicht hinreichten. Ein anderes Mal, als die Condensation bei 105—110° versucht wurde, bekam ich aus 5 g Aldehyd nur braunschwarze harzartige Massen.

Condensation von Vanillin mit Dimethylanilin.

Das Vanillin wird am besten in dem warmen, überschüssigen Dimethylanilin gelöst, und das gepulverte, trockne Chlorzink langsam unter Umrühren zugesetzt. Man erwärmt unter öfterem Umrühren 15—20 Stunden im Wasserbade; die Masse wird bald dick und färbt sich dunkel. Zur Vollendung der Reaction erhitzt man noch 2—3 Stunden im Oelbade auf 105—110°. Man löst die Schmelze mit Wasser auf und treibt das überschüssige Dimethylanilin und etwa unangegriffenes Vanillin mit Wasserdampf ab. Die nicht in Reaktion getretenen Materialien, speciell das Vanillin, lassen sich leicht wiedergewinnen, indem man das Destillat mit Schwefelsäure ansäuert, und dann mit Aether extrahirt. Ich erhielt auf diese Weise aus 5 g Vanillin 3½ g reine Leukobase, und 1 g Vanillin zurück.

Der beim Erkalten der Flüssigkeit festwerdende Rückstand ist violett gefärbt. Man kann ihm den grössten Theil der Leukobase nach Abgiessen der Chlorzinklauge durch Extrahiren mit warmem Aether entziehen. Es hinterbleibt etwas Farbstoff, der vom Aether nicht aufgenommen wird. Man löst denselben in etwas verdünnter Salzsäure und reducirt mit Zinkstaub. Aus der farblosen, sauren Lösung fällt man mit Ammoniak die Leukobase aus, die mit Aether leicht ausgeschüttelt werden kann. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden mit Chlorcalium getrocknet; der Aether dann theilweise abdestillirt. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten und langsamen Verdunsten des Aethers schöne, schwach röthlich gefärbte Krystalle der Leuko-

base aus. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus absolutem, heissem Aether erhält man sie rein als schwachrosa gefärbte, starkglänzende Krystalle, die bei $135^1/_2$—136^0 zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Die Leukobase ist leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwerlöslich in kaltem, leichter in heissem Aether. Sie bildet farblose Salze. Das Platindoppelsalz wurde als gelber krystallinischer Niederschlag erhalten beim Zusammenbringen von concentrirten Lösungen des chlorwasserstoffsauren Salzes der reinen Leukobase und Platinchlorid. Im Vacuum über SO_4H_2 getrocknet, enthält es noch 4 Mol. Krystallwasser, die beim Erwärmen auf 100 bis 105^0 entweichen. Das hinterbleibende wasserfreie Salz lieferte bei der Analyse folgende gut stimmende Zahlen:

0.3127 g bei 105^0 getrockneten Platindoppelsalzes gaben 0.0777 g Pt. entsprechend

$$(Pt. = 197.) = \mathbf{24.86\%}.$$

Die Formel $C_{24}H_{28}N_2O_2 \cdot 2\,HCl + PtCl_4$ erfordert **25.00%** Pt.

Zur Verbrennung wurde das zweimal aus absolutem Aether krystallisirte, und bei 105^0 getrocknete Präparat verwendet. Es ergaben

0.1895 g Substanz $\left\{\begin{array}{l} 0.1290\,g\,H_2O \\ 0.5300\,g\,CO_2 \end{array}\right.$ entsprechend $\begin{array}{r} 0.014333\,g\,H \\ 0.1445455\,g\,C \end{array}$

in Procenten: **76.30% C**
7.56% H

die Formel $CH \left\{\begin{array}{l} C_6H_3\begin{array}{l}OH\\OCH_3\end{array} \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array}\right.$ $= \begin{array}{rl} C_{24} & = 288 \\ H_{28} & = 28 \\ N_2 & = 28 \\ O_2 & = 32 \\ & \overline{376} \end{array}$

verlangt **76.59% C**
7.45% H.

Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in schwefelsaurer Lösung, oder mit Chloranil in alkoholischer Lösung werden violette Farbstoffe erhalten, die ähnlich dem von O. Fischer[1]) durch Oxydation der aus Paraoxybenzaldehyd und Dimethylanilin erhaltenen Leukobase, einen merkwürdigen Dichroismus zeigen. Wird die Hydroxylgruppe durch Acetylirung (durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat) ihres Einflusses bei der Farbstoffbildung beraubt, so entsteht bei der Oxydation sowohl mit Chloranil als auch mit Bleisuperoxyd ein dem Malachitgrün ähnliches, nur etwas blaueres Grün.

1) Berl. Ber. XIV, 2523.

Condensation von Metamethylbenzaldehyd mit Dimethylanilin.

Der aus reinem Metaxylol (durch Ueberführen in das Bromid und Kochen desselben mit salpetersaurem Blei) dargestellte, und durch die Bi-Sulfitverbindung gereinigte Metamethylbenzaldehyd wurde mit der dreifachen Menge Dimethylanilin und Chlorzink, 6—8 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Abtreiben der unangegriffenen Ausgangsmaterialien mit Wasserdampf, wurde das Reaktionsprodukt als schwach grün gefärbte harzartige Masse erhalten, die nur sehr geringe Neigung zum Uebergang in den krystallinischen Zustand hat. Eine Condensation in alkoholischer Lösung lieferte dasselbe Produkt mit denselben Eigenschaften. In kleinen Mengen destillirt das Condensationsprodukt unzersetzt: aus dem Destillate waren ebenfalls keine krystallisirten Produkte zu erhalten. Die Leukobase ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwieriger in Ligroin, ziemlich schwer in Holzgeist. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet sie sich beim langsamen Verdunsten bei niederer Temperatur (0—3°C.) wieder harzig ab. Nur einmal hatten sich in der Lösung in Methylalkohol, die 2 Monate kalt gestanden hatte, einige feste Aggregate abgeschieden, die herausgenommen und von anhängendem Harze und Farbstoff durch Waschen mit Methylalkohol befreit wurden. Zur Analyse reichte die Menge derselben leider nicht aus; sie besassen den Schmelzpunkt 77 bis 78°. Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in schwefelsaurer Lösung ergaben sie (wie das nicht festwerdende Reaktionsprodukt) einen dem Bittermandelölgrün ähnlichen Farbstoff, der aber eine etwas bläulichere Nuance zeigt.

Beim Erhitzen mit überschüssigem Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bildet sich ein Jodmethylat, das aus H_2O in kleinen kugeligen Krystallaggregaten erhalten werden konnte, die bei 235° unter Abgabe von Jodmethyl schmelzen. Auch durch längeres Erhitzen des krystallisirten Jodmethylats auf 220—230°, konnte die Leukobase nicht fest erhalten werden.

Sämmtliche Salze sind mit Ausnahme des pikrinsauren Salzes leicht in Wasser und Alkohol löslich. Ein Platinsalz wurde als gelber Niederschlag erhalten durch Versetzen einer alkoholischen salzsauren Lösung von Platinchlorid mit der starksauren alkoholischen Lösung der Leukobase. Im Vacuum getrocknet, lieferte es bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel $C_{24}H_{28}N_2 \cdot 2\,HCl + PtCl_4 + 2\,H_2O$ stimmen: 0.1857 g Platinsalz gaben beim Trocknen bei 105—110° keine constanten Zahlen; es zersetzt sich bei dieser Temperatur. Nach dem Glühen hinterblieben 0.0457 g Pt. entsprechend **24.61**% Pt. Die obige Formel verlangt (Pt = 197) **24.87**% Pt.

Condensation von Metamethylbenzaldehyd mit Diäthylanilin.

Die Condensation wird ebenso ausgeführt wie die mit Dimethylanilin. Nach der Destillation mit Wasserdampf, bleibt das Reaktionsprodukt als bräunlich gefärbte Masse zurück, die ebenso wie das Tetramethyldiamidotolyldiphenylmethan nur sehr geringe Krystallisationsfähigkeit besitzt.

Bei der Oxydation entsteht ein dem vorigen ähnlicher Farbstoff, der aber nicht die blaue Nuance zeigt, sondern mehr dem Brillantgrün gleicht.